

GAS BARRIER POLYAMIDE RESIN MOLDING**Publication number:** JP8283567**Publication date:** 1996-10-29**Inventor:** YASUE KENJI; TAMURA TSUNEO; KOJIMA KAZUE;
KATAHIRA SHINICHIRO; YOSHIDA IZUMI**Applicant:** UNITIKA LTD**Classification:****- international:** C08K3/34; C08L77/00; C08K3/00; C08L77/00; (IPC1-7): C08L77/00; C08K3/34**- european:****Application number:** JP19950088016 19950413**Priority number(s):** JP19950088016 19950413**Report a data error here****Abstract of JP8283567**

PURPOSE: To obtain a molded article with excellent heat resistance and gas barrier properties by molding a polyamide resin composition having a swelling fluoromica-based mineral homogeneously dispersed therein. **CONSTITUTION:** For example, mixture of an oxide such as silicon oxide or magnesium oxide with various fluorine compounds is melted at 1400-1500 deg.C and fluoromica crystals are allowed to grow in the cooling step, or a talc is used as a starting material alkali metal ions intercalated therein, and subjected to heat treatment at 700-1200 deg.C in a porcelain crucible to give a swelling fluoromica-based mineral. A monomer that forms a polyamide is polymerized in a state in which the mineral is present in an amount of 0.01-60wt.% based on the whole to give a polyamide resin having the fluoromica-based mineral sufficiently dispersed therein. Examples of the polyamide include nylon 6, nylon 46, nylon 66, etc., and copolymers and mixtures thereof. The polyamide is mixed, if necessary, with a reinforcing filler, such as glass fibers, and a stabilizer, etc., to give the polyamide resin composition.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-283567

(43) 公開日 平成8年(1996)10月29日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 77/00	K K T		C 0 8 L 77/00	K K T
C 0 8 K 3/34			C 0 8 K 3/34	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平7-88016	(71) 出願人	000004503 ユニチカ株式会社 兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地
(22) 出願日	平成7年(1995)4月13日	(72) 発明者	安江 健治 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	田村 恒雄 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	小島 和重 京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスバリアー性ポリアミド樹脂成形品

(57) 【要約】

【目的】 優れた耐熱性、ガスバリアー性を有するポリアミド樹脂成形品を提供する。

【構成】 膨潤性フッ素雲母系鉱物 0.01 ~ 60重量%が均一に分散したポリアミド樹脂組成物からなるガスバリアー性に優れたポリアミド樹脂成形品。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 膨潤性フッ素雲母系鉱物 0.01 ～ 60 重量 % が均一に分散したポリアミド樹脂組成物からなるガスバリアー性に優れたポリアミド樹脂成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、優れた耐熱性、ガスバリアー性を有するポリアミド樹脂成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリアミド樹脂は、優れた耐熱性、機械的性質、耐薬品性などを有することから、その成形品は、自動車部品や電気部品をはじめ広汎な用途に使用されている。たとえば、ポリアミド樹脂は、ガソリタンク、オイルタンク、吸排気系統のパイプなどの自動車部品用材料として用いられているが、水分、アルコール、フロンガス、ガソリンなどの気体の耐透過性（ガスバリアー性）は必ずしも充分とはいえない。たとえば、冷凍機などに用いられるフロン用のチューブとしてポリアミド樹脂を用いた場合、フロンが透過し、冷凍機内のフロンが経時的に減少したり、自動車のブレーキオイルタンクやガソリタンク用材料としてポリアミド樹脂を用いた場合には、貯蔵中にブレーキオイルやガソリンに水分が混入するという問題があった。

【0003】 また、ポリアミド樹脂の耐熱性は必ずしも充分でなく、高温下や、高湿度下では剛性が低下したりする問題があった。

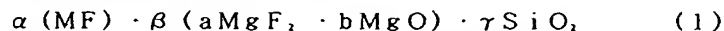
【0004】 本発明者らは先に、ポリアミド樹脂と膨潤性フッ素雲母系鉱物とからなる樹脂組成物が優れた耐熱性、機械的強度を有し、しかも、成形品のそりが小さいことを見出した（特開平 6-248176 号公報）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来のポリアミド樹脂の問題点を改良し、優れた耐熱性及びガスバリアー性を有する成形品を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、膨潤性フッ素*



ただし、M はナトリウム又はリチウムを表し、 α 、 β 、 γ 、a および b はそれぞれ係数を表し、 $0.1 \leq \alpha \leq 2$ 、 $2 \leq \beta \leq 3.5$ 、 $3 \leq \gamma \leq 4$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a + b = 1$ である。

【0010】 このようなフッ素雲母系鉱物の製造法としては、たとえば酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化アルミニウムなどの酸化物と各種フッ素化合物を混合し、その混合物を電気炉あるいはガス炉中で 1400 ～ 1500 °C の温度範囲で完全に熔融し、その冷却過程で反応容器内にフッ素雲母を結晶成長させる、いわゆる溶融法がある。

【0011】 また、他の方法としては特開平 2-14941 50

* 雲母系鉱物 0.01 ～ 60 重量 % が均一に分散したポリアミド樹脂組成物を原料として用いた成形品が、優れた耐熱性及びガスバリアー性を有することを見出し、本発明に到達した。

【0007】 本発明に用いるポリアミドとして好ましいものとしては、ポリカプロアミド（ナイロン 6）、ポリテトラメチレンアジバミド（ナイロン 46）、ポリヘキサメチレンアジバミド（ナイロン 66）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン 610）、ポリヘキサメチレンデカミド（ナイロン 612）、ポリウンデカメチレンアジバミド（ナイロン 116）、ポリウンデカミド（ナイロン 11）、ポリドデカミド（ナイロン 12）、ポリトリメチルヘキサメチレンテレフタラミド（TMHT）、ポリヘキサメチレンテレフタラミド（ナイロン 6T）、ポリヘキサメチレンイソフタラミド（ナイロン 6I）、ポリビス（4-アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド（ナイロン PACM12）、ポリビス（3-メチル-4-アミノシクロヘキシル）メタンドデカミド（ナイロンジメチル PACM12）、ポリメタキシリレンアジバミド（ナイロン MXD6）、ポリウンデカメチレンテレフタラミド（ナイロン 11T）、ポリウンデカメチレンヘキサヒドロテレフタラミド（ナイロン 11T（H））及びこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミドなどがある。中でも特に好ましくはナイロン 6、ナイロン 46、ナイロン 66、ナイロン 610、ナイロン 11、ナイロン 12 及びこれらの共重合ポリアミド、混合ポリアミドである。

【0008】 本発明で用いられるポリアミドの相対粘度は特に制限されないが、溶媒としてフェノール/テトラクロルエタン = 60/40（重量比）を用い、温度 25°C、濃度 1 g/dl の条件で測定した相対粘度が 1.5 ～ 5.0 の範囲であることが好ましい。相対粘度が 1.5 未満である場合には樹脂組成物の機械的性能が低下するので好ましくない。また、5.0 を超える場合には樹脂組成物の成形性が急速に低下するので好ましくない。

【0009】 本発明で用いられる膨潤性フッ素雲母系鉱物は次式（1）で表わされる。

5 号公報に開示された方法がある。

【0012】 すなわち、タルクを出発物質として用い、これにアルカリ金属イオンをインターカレーションしてフッ素雲母を得る方法である。この方法ではタルクに珪フッ化アルカリあるいはフッ化アルカリを混合し、磁性ルツボ内で約 700 ～ 1200 °C で短時間加熱処理することによってフッ素雲母が得られる。本発明で用いる膨潤性のフッ素雲母系鉱物は特にこの方法で製造されたものが好ましい。

【0013】 膨潤性のフッ素雲母系鉱物を得るためには、珪フッ化アルカリあるいはフッ化アルカリのアルカリ金属は、ナトリウムあるいはリチウムとすることが必

要である。これらのアルカリ金属は単独で用いてもよいし、併用してもよい。アルカリ金属のうち、カリウムの場合には膨潤性のフッ素雲母が得られないが、ナトリウムあるいはリチウムと併用し、かつ限定された量であれば膨潤性を調節する目的で用いることが可能である。

【0014】本発明でいう膨潤性とは、フッ素雲母がアミノ酸、ナイロン塩、水分子などの極性分子あるいは陽イオンを層間に吸収することにより、層間距離が広がり、あるいはさらに膨潤へき開して、超微細粒子となる特性である。式(1)で表されるフッ素雲母はそのような膨潤性を示す。

【0015】また本発明で用いる膨潤性フッ素雲母系鉱物を製造する工程において、アルミナを少量配合し、生成する膨潤性フッ素雲母系鉱物の膨潤性を調整することも可能である。

【0016】膨潤性フッ素雲母系鉱物の配合量は、全重量に対して0.01～60重量%、好ましくは0.1～20重量%である。0.01重量%未満では本発明の目的とする耐熱性、機械的強度、ガスバリアー性の改良効果が得られず、60重量%を超える場合には韧性の低下が大きくなるので好ましくない。

【0017】ポリアミド樹脂又はポリアミド樹脂を含む樹脂混合物中に膨潤性フッ素雲母系鉱物を均一に分散させるには、ポリアミドを形成するモノマーに対して、膨潤性フッ素雲母系鉱物を所定量存在させた状態で、モノマーを重合する方法が好ましい。この場合には、膨潤性フッ素雲母系鉱物がポリアミド中に十分細かく分散したポリアミド樹脂組成物が得られる。この場合、本発明で用いる膨潤性フッ素雲母系鉱物は膨潤化処理を前もって行う必要はなく、そのままモノマーに所定量配合して重合すればよい。

【0018】本発明のガスバリアー性に優れたポリアミド樹脂成形品としては、ガソリンタンク、アルコールタンク、フュエルチューブ、フュエルストレナー、ブレーキオイルタンク、クラッチオイルタンク、パワーステアリングオイルタンク、クーラー用フレオンチューブ、フレオンタンク、キャニスタータンク、エアクリーナーなどの自動車用部品や、農業用ボトル、飲料水用ボトル

などの各種ボトル、エアーダクトやインテークマニホールドなどを例示することができる。

【0019】本発明においては、ポリアミド樹脂に他のポリマーを混合することができる。

【0020】このような他のポリマーとしては、ポリプロピレン、ABS樹脂、ポリフェニレンオキサイド、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート、各種エラストマーなどが挙げられる。これらの他のポリマーの混合量としては、ポリアミド樹脂との合計重量の60%以下であることが好ましい。

【0021】また、本発明における樹脂組成物には、必要に応じてガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、炭酸カルシウム、タルク、マイカ、チタン酸カリウム、窒化ホウ素、無機ケイ酸塩、シリカゲル、ハイドロタルサイト、クリストバライト、クレイなどのような補強充填剤や熱安定剤、光安定剤、酸化防止剤、可塑剤、滑剤、着色剤、発泡剤、離型剤、耐衝撃性改良剤などの添加剤を添加してもよい。

【0022】

【実施例】次に、実施例によりさらに具体的に説明する。なお、実施例及び比較例の評価に用いた原料及び測定法は次のとおりである。

【0023】1. 原料

膨潤性フッ素雲母系鉱物

ボールミルにより平均粒径が2 μ mとなるように粉碎したタルクに対し、平均粒径が同じく2 μ mの表1に示す珪フッ化物を全量の20重量%となるように混合し、これを磁性ルツボに入れ、電気炉で1時間800℃に保持してフッ素雲母M-1及びM-2を合成した。生成したフッ素雲母の平均粒径は1.8 μ mであった。

【0024】また、X線粉末法で測定した結果、原料タルクのC軸方向の厚み9.2Åに対応するピークは消失し、膨潤性フッ素雲母系鉱物の生成を示す12～16Åに対応するピークが認められた。

【0025】

【表1】

10

20

30

フッ素雲母系鉱物種類		M-1	M-2
配合組成	タルク	80	80
	珪フッ化ナトリウム	20	
	珪フッ化リチウム		20

(備考) 各配合物の化学式

タルク : $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ 珪フッ化ナトリウム : Na_2SiF_6 珪フッ化リチウム : Li_2SiF_6

【0026】2. 測定法

(1) 曲げ強度、曲げ弾性率: ASTM D-790に基づいて測定した。

(2) 熱変形温度: ASTM D 648に基づき、荷重18.6kg/cm²で測定した。

(3) 配合物の重量%: ペレットを600℃で焼成した後の残存灰分の量を測定することによって求めた。

(4) ガスバリアー性: 吹き込み成形で成形した、肉厚1mm、底面積35cm²、高さ約14cmの樹脂製のボトルに500ccの水及びガソリンを入れ、50℃、相対湿度65%の雰囲気中に2週間放置し、その重量変化率からガスバリアー性を評価した。変化率の大きいものはガスバリアー性が劣る。

【0027】実施例1

ε-カプロラクタム10kgに対して、1kgの水と200gのM-1を配合し、これを内容量30リットルの反応缶に入れ、M-1の存在下でε-カプロラクタムを重合し、強化ナイロン6樹脂組成物を得た。重合反応は次のように行った。すなわち、攪拌しながら250℃に加熱し、常圧から15kg/cm²の圧力まで昇圧した。その後、常圧まで放圧し、260℃で3時間重合した。重合の終了した時点で反応缶から強化ナイロン6樹脂組成物を払い出し、これを切断してペレットとした。得られた強化ナイロン6樹脂組成物のペレットを95℃の熱水で処理し、精練を行い、その後真空乾燥した。このペレットを用いて温度270℃で物性測定用試験片及びガスバリアー性測定用ボトルを成形し、試験に供した。結果を表2に示す。

実施例2~3

* 400g及び600gのM-1を、それぞれ用いた他は実施例1と同じ方法で強化ナイロン6樹脂組成物のペレットを得た。実施例1と同様に評価を行った結果を表2に示す。

【0028】実施例4

M-1の代わりにM-2を用いた他は実施例2と同様にして、強化ナイロン6樹脂組成物のペレットを得た。実施例2と同様に評価を行った結果を表2に示す。

【0029】比較例1

膨潤性フッ素雲母配合ナイロン6の代わりに、相対粘度4.0のナイロン6を用いた他は実施例1と同様にして評価を行った結果を表2に示す。

【0030】

【表2】

項 目	実 施 例				比較例
	1	2	3	4	
配合物種類	M-1	M-1	M-1	M-2	なし
配合物重量 (%)	2.2	4.1	6.1	4.1	—
曲げ強度 (MPa)	150	169	170	153	102
曲げ弾性率 (GPa)	4.0	5.6	6.5	5.1	2.3
熱変形温度 (℃) (18.6kg/cm ²)	135	154	160	148	55
重量変化率 (%) 水 ガソリン	12.3 0.05	10.0 0.04	7.4 0.03	9.7 0.03	24.1 0.12

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、優れた耐熱性、ガスバリアー性を有するポリアミド樹脂成形品が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 片平 新一郎

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72)発明者 吉田 泉

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内